

perfectION™ Guidebook

perfectION™

Comb Ca 複合電極

確実なイオン測定のために



METTLER TOLEDO

目次

1. はじめに	1
2. 必要な器具・試薬	3
3. 電極および測定の準備	4
電極の準備	4
電極の機能チェック(スロープ)	6
サンプルの条件	7
測定のヒント	7
電極の保管とメンテナンス	9
段階希釈	11
4. 測定分析法	12
直接校正法	14
少量向け直接校正法	18
低濃度校正法	21
既知量添加法	23
カルシウムイオン滴定法	30
5. 電極の特性	32
電極の反応	32
再現性	33
検知限界	33
電極の寿命	33
温度依存	34
錯体形成と沈殿	35
干渉物質	36
pH 依存	37
測定の理論	38
6. トラブルシューティング	40
トラブルシューティング チェックリスト	42
7. 注文情報	43
8. 電極の仕様	45

1. はじめに

この取扱説明書には、カルシウムイオン選択電極 (ISE) の準備、操作、およびメンテナンスに関する情報が記載されています。また、一般的な測定の手順、電極の特性、および電極の理論についても説明します。

カルシウムイオン電極を使えば、水溶液中の遊離カルシウムイオンを素早く簡単かつ正確に、コスト効率に優れた方法で測定することができます。

perfectION™ comb Ca 複合電極

比較電極と検知電極が 1 本の電極に一体化されているため、必要なサンプルが少量で済み、無駄を減らすことができます。Click & Clear™ 比較液絡部により、液絡部の目詰まりを防ぎ、素早く安定した測定を可能にします。

perfectION™ comb Ca は、イオンメーター用 BNC コネクタ (品番 51344703) およびメトラー・トレド滴定装置用 Lemo コネクタ (品番 51344803) の 2 種類が準備されています。

2. 必要な器具・試薬

1. セブンマルチ卓上型メーターやセブンゴープロ ポータブル型メーターなどのイオンメーター、または Tx (T50、T70、T90) Excellence や G20 Compact 滴定装置などのメトラー・トレド製測定機器、BNC コネクタで他社の イオン濃度測定機器に接続して使用可能。
2. perfectionION™ comb Ca イオン選択電極
3. スターラー (攪拌機)
4. 容量フラスコ、メスシリンダー、ビーカー、およびピペット
低濃度カルシウム測定には、プラスチック器具が必要です。
5. 蒸留水または脱イオン水
6. 比較電解液 A (品番 51344750)
7. カルシウムイオン標準液 1000 mg/L (品番 51344771)
8. カルシウムイオン測定用イオン強度調整剤 (ISA) (品番 51344761) サンプルおよび標準液のカルシウムイオン以外のイオン強度を一定にします。

3. 電極および測定の前準備

電極の前準備

注：電極を組み立てる際に、メンブランモジュールの検知膜や比較システムペレットに触れないよう注意してください。

1. バイアルからメンブランモジュールを取り出します。バイアルはモジュールの保管に使用しますので廃棄しないでください。モジュールの O リングが所定の位置にあることを確認します。
2. 電極頭部のキャップを回して緩めます。
3. シャフトを握り、キャップを上面から親指で押し電極ステムに接続されている赤の保管用チップをシャフトの外に押し出します。
4. キャップを押したまま赤の保管用チップを回して電極ステムから外し、保管用にしまっておきます。
5. 保管用チップを外したときと同様にキャップをシャフト方向に押したまま、メンブランモジュールを電極ステムに回して取り付けます。モジュールが軽く動かなくなるまで締め、押ししていたキャップを放します。モジュールをさらに 1/4 回転させれば、ステムに確実に取り付けられます。モジュールは締めすぎないように注意してください。
6. メンブランモジュールを取り付けた後は、検知膜を傷つけないよう注意しながら慎重にキャップとシャフトを回して抵抗を感じるまで締めます。抵抗を感じたら止め、締めすぎないようにします。キャップは完全には止まりません。閉めすぎた場合は、キャップを緩めて組み立てなおしてください。
7. キャップを上面から親指で押し、電極の電解液排出のためのフラッシュ動作（メンブランモジュールとシャフトの分離）がスムーズで、親指を離れた後シャフトが元の位置に戻ることを確認します。
8. 比較電解液 A ボトルに注入キャップを取り付け、注ぎ口を垂直に立てます。注ぎ口を電極の電解液注入口に差し込み、電解液室に少量の電解液を注入します。

9. 電極を持ち、親指でキャップを押し下げ、電解液数滴を電極から流出させます。流出確認後キャップを放します。
10. シャフトが元の位置に戻らない場合は、電解液を補給し、シャフトが元の位置に戻るまで手順 9 を繰り返します。
11. シャフトがきちんと戻ることが確認できたら、電解液を注入口の高さまで電極に注入します。
12. 使用前に、電極を蒸留水で洗浄し、100 mg/L (ppm) または 10^{-2} mol/L のカルシウムイオン標準液に 1 ～ 2 時間浸します。

注：電解液は、毎日電極の使用前に補充してください。
適切な流量を確保するには、比較電解液の水位をビーカー内のサンプル溶液の水位より 2.5 cm 以上高い位置に保つ必要があります。測定の際は、必ず注入口を開けてください。

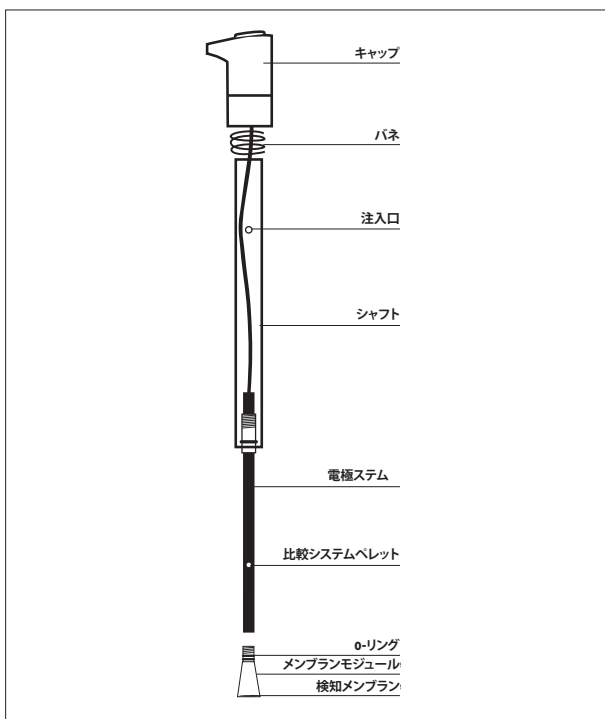


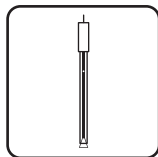
図 1. perfectION™ comb Ca 複合電極

電極の機能チェック (スロープ)

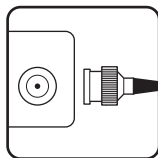
多くのイオンメーターを使ってできる一般的な電極の機能チェックの手順について説明します。

ここでは、電極のスロープを確認します。スロープは、濃度が 10 倍変化した時に測定される mV の変化として定義されています。スロープ値の確認は、電極の機能をチェックする最善の方法です。

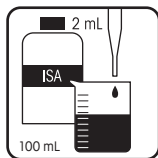
1. 電極が乾燥した状態で保管されていた場合は、「**電極の準備**」の節に従って電極を準備します。



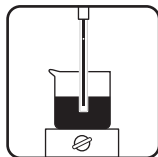
2. 電極を mV モードに対応するメーターに接続します。メーターを mV モードに設定します。



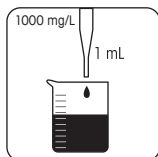
3. 100 mL の蒸留水と 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎます。溶液を十分に攪拌します。



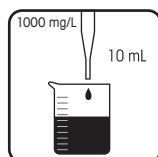
4. 電極を蒸留水で洗浄し、手順 3 で調製した溶液に浸します。



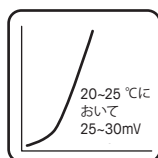
5. 0.1 mol/L または 1000 mg/L の標準液を準備します。ピペットで 1 mL の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。



6. ピペットで同じ標準液 10 mL を同じビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。



7. 液温が 20 ~ 25 °C の場合、2 つの測定値の差は 25 ~ 30 mV になります。電位の差がこの範囲に収まらない場合は、「トラブルシューティング」の節を参照してください。



サンプルの条件

サンプルは水溶液でなければ測定できません。有機溶媒が含まれていると測定できません。

液温は 40°C 未満である必要があります。また、サンプルと標準液は同じ温度でなければなりません。10⁻³ mol/L のカルシウム溶液では、温度差 1°C につき誤差が約 1.2% 生じます。

サンプルには干渉物質が存在しないように注意する必要があります。考えられる干渉物質については、「干渉物質」の節を参照してください。

測定する際は、測定前にすべてのサンプルおよび標準液に ISA を加えてください。

測定のヒント

カルシウムイオン濃度は、モル / リットル (mol/L)、ミリグラム / リットル (mg/L、ppm)、または任意の単位で測定することができます。

表 1 – カルシウムイオン濃度単位の換算係数

モル/リットル (mol/L)	Ca ²⁺ 換算 mg/L	CaCO ₃ 換算 mg/L
1.0	40080	100089
10 ⁻¹	4008	10008.9
10 ⁻²	400.8	1000.89
10 ⁻³	40.1	100.089
10 ⁻⁴	4.0	10.0089

- すべての標準液およびサンプルは、一定の同じ速さでゆっくり攪拌してください。マグネチックスターラーからサンプル溶液への熱伝導による測定値の不安定化を防ぐために、スターラーとビーカーの間に発泡スチロールやダンボールなどの熱を遮断するものはさんでください。
- 校正には、必ず新しく用意した標準液を使用してください。
- サンプルのキャリーオーバーによるサンプル間の汚染が起こらないよう測定と測定の間に、必ず蒸留水で電極を洗浄してください。余分な水気は取り除いてください。
＜注意＞ 電極の検知膜を拭いたり擦ったりしないでください。
- 測定と測定の間は、イオン電極を 10^{-2} mol/L または 100 mg/L のカルシウムイオン標準液に浸して保管してください。
- 正確に測定できるよう、標準液とサンプルはすべて同じ温度にしてください。
- 2 時間おきに、電極の校正が有効か次の方法で確認してください。校正に使用した最低濃度の標準液を再度用意して、値を測定します。値の変化が 2% を超えた場合は、電極の再校正を行ってください。
- 溶液に電極を浸した後に、電極のメンブランに気泡が付着していないか確認してください。付着している場合は、電極を溶液に再度浸し、軽くたたいて気泡を取り除いてください。
- 高イオン強度のサンプルを測定する場合、標準液もサンプルと同様のイオン強度（カルシウムイオンを除く）を持つよう準備してください。
- 比較電解液の流出が一定におきるように、測定中は注入口のカバーを開けておいてください。
- 電極を浮遊物の多い濁液や泥水などのサンプルまたは粘性の高いサンプルで使用した場合、また電極の反応が遅くなった場合などは、まず電極の電解液室内を完全に空にします。そして、液絡部を開いたまま、液絡部を蒸留水で洗い流してください。再び電解液室内から水を完全に除き、新しい電解液で満たします。電極キャップを押し下げ、電解液数滴を液絡部から流出させ、流出分の電解液を補給します。
- 校正および測定は、濃度の一番低い標準液またはサンプルから開始してください。

電極の保管とメンテナンス

電極の保管

次の測定を 3 日以内におこなう場合は、電極は 10^{-2} mol/L または 100 mg/L のカルシウムイオン標準液中で保管することができます。電極内の電解液が蒸発しないように御注意ください。蒸発すると結晶化して測定ができなくなります。

測定を 1 週間以上おこなわない場合は、電極内の電解液を排出し、電解液室を蒸留水で洗い流し、電極を分解してメンブランモジュールをバイアルに入れて保管してください。

1. シャフトをつかみ、電極キャップをまわして緩めます。
2. 電解液室を蒸留水でできるだけ洗浄した後、シャフトを握り、キャップを上面から親指で押し電極ステムに接続されているメンブランモジュールをシャフトの外に押し出します。
3. キャップを押したままメンブランモジュールを回して電極ステムからはずし、シャフトをキャップとステムから外します。電極ステムとモジュールを再び接続し、蒸留水でできるだけよく洗浄します。ステムとモジュールを再接続する際には接続部に水が入らないよう、周辺部分の水気は丁寧に拭いて取り除くようにしてください。シャフトの内部も蒸留水できれいに洗い、乾かします。
4. 乾いたら検知メンブラン（膜）に触れないよう注意しながら、メンブランモジュールを慎重に電極ステムから外します。
5. 次回使用するときまで、メンブランモジュールはバイアルに入れて保管します。電極ステムの内側および O リング付近は、水分をきれいな紙や布などにやさしく吸わせて取り除きます。電極は赤色の保管チップをはめた状態で電極を組み立て、乾燥した場所で保管します。

カルシウムイオンメンブランモジュールの交換

電極の検知メンブラン（膜）は時間とともに劣化します。劣化の現象は、低いスロープ値、ドリフト、低い再現性、低濃度サンプルでの反応の損失として現れます。電極の反応は、メンブランモジュールを交換すると元に戻ります。メンブランモジュールの寿命は、標準的な測定方法で約 6 か月ほどですが、実際の寿命は、測定するサンプルの種類や使用方法によって異なります。

モジュールの交換をするには、まず電極内の溶液を排出し、電解液室を蒸留水で洗い流します。シャフトをしっかりと持ち、電極キャップを上面から親指で押し電極ステムに接続されているメンブランモジュールをシャフトの外に押し出します。

メンブランモジュールを傷つけないよう、水分は、きれいな紙や布などにやさしく吸わせて取り除き、メンブランモジュールを慎重に電極ステムから外してください。古いメンブランモジュールは廃棄します。新しいカルシウムイオンメンブランモジュール（品番 51344850）を取り付けてください。電極の組み立て方の詳細については、「**電極の準備**」の節を参照してください。

カルシウムイオン複合電極の洗浄

電極のシャフトの内側やシャフト内のモジュール部分にサンプルまたは沈殿物が付着した場合は、電解液または蒸留水で洗い流してください。

1. 親指で電極キャップを押し下げて、電極から電解液をすべて排出します。
2. 電極を蒸留水で満たし、電解液室から水がすべて排出されるまでキャップを押し下げます。電極からすべてのサンプルまたは沈殿物が取り除かれるまでこの作業を繰り返します。
3. 電極の再注入口まで新しい電解液で満たします。キャップを押し下げ、電解液数滴を電極から排出し、排出分の電解液を補給します。

段階希釈

段階希釈は、一連の標準液を準備するのに最も簡単な方法です。段階希釈では、基本になる比較的濃度の高い標準液を希釈して第 2 段階の標準液を調製します。同様に第 2 段階の標準液を希釈して第 3 段階の標準液を調製します。希望の範囲の標準液が調製できるまで、この作業を繰り返します。

1. **100 mg/L (= ppm)** のカルシウムイオン標準液の調製 - ピペットで 1000 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。
2. **10 mg/L** の標準液の調製 - ピペットで 100 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。
3. **1 mg/L** の標準液の調製 - ピペットで 10 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。

異なる濃度の標準液が必要な場合は、以下の公式を使用すると簡単に用意することができます。

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

C_1 = 元の標準液の濃度

V_1 = 元の標準液の体積

C_2 = 希釈後の標準液の濃度

V_2 = 希釈後の標準液の体積

たとえば、100 mg/L のカルシウムイオン標準液 100 mL を 4008 mg/L のカルシウムイオン標準液から調製する場合は、次のようになります。

C_1 = 4008 mg/L のカルシウムイオン

V_1 = 未知

C_2 = 100 mg/L のカルシウムイオン

V_2 = 100 mL

$4008 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 100 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}) / 4008 \text{ mg/L} = 2.5 \text{ mL}$

4. 測定分析法

イオン濃度を測定・分析するには様々な方法があります。
ここでは、これらの方法について説明します。

直接校正法は、多数のサンプルを測定する場合に適した簡単な方法です。測定は各サンプル1回しか必要ありません。校正は、段階希釈で準備した一連の標準液を使用して行います。

サンプルの濃度は、標準液と比較して特定します。サンプルと標準液のイオン強度（カルシウムイオンを除く）が同様になるように、すべての溶液に ISA を加えます。

低濃度校正法は、直接校正法と似ています。

この方法は、予測されるサンプルのカルシウムイオン濃度が 0.4 mg/L または 10^{-5} mol/L 未満の場合に使用します。この低濃度における測定では、電極の非直線性反応に対応するよう、少なくとも 3 点で校正を行うことをお勧めします。低濃度校正法に使う校正標準液は、特殊な調製方法を使って準備する必要があります。（詳細は21ページを参照）

増分法は、校正をせずに、サンプルの濃度を測定できる便利な方法です。次にいくつかの増分法について説明します。これらの方法は、過剰な（50 ～ 100 倍）錯化剤が存在する場合でもカルシウムイオンの総イオン濃度を測定できます。直接校正法と同様に、任意の濃度単位を使用して測定できます。

- **既知量添加法**は、濃度の低いサンプルの測定、直接校正法の結果の確認（錯化剤が存在しない場合）、過剰な錯化剤が存在する状況での総イオン濃度の測定に役立ちます。電極をサンプルに浸し、測定するイオンを含む標準液の一定量をサンプルに加えます。標準液添加前と添加後の電位の変化から、元のサンプルの濃度を特定します。
- **滴定**は、測定の対象となっているイオン、すなわちカルシウムイオンと反応する滴定剤をサンプル溶液に加えていくことによりカルシウムイオンの濃度を測定する定量分析法です。検知電極を使用すれば、滴定の終点を判断することができます。特にイオン選択電極は、サンプルの色や濁度の影響を受けないため、終点検知の道具として有用です。滴定の精度は、直接校正法の約 10 倍です。

	直接校正法	少量向け 直接校正法	低濃度 校正法	既知量 添加法	滴定
[Ca ⁺²] < 0.4 mg/L			✓		
[Ca ⁺²] > 0.4 mg/L	✓			✓	✓
[Ca ⁺²] > 1.0 mg/L		✓			
I精度の向上					✓
サンプリングによる確認				✓	
少量のサンプル		✓		✓	
多数のサンプル	✓		✓	✓	
化学物質使用量の低減		✓			
現場測定		✓			
イオン強度が 0.1 M を超える	✓			✓	

直接校正法

典型的な直接校正曲線

直接校正法では、校正曲線は、メーターに構成させるか片対数グラフ用紙上で作成します。対数（横）軸の濃度に対して、電極で測定した標準液の電位を比例（縦）軸にデータをとります。曲線の直線領域では、校正曲線を決定するために最低限必要な標準液の種類は 2 種類です。非直線領域では、さらに多くの校正点が必要になります。直接校正法は、直線反応領域における濃度を特定するために使用します。非直線領域での低濃度測定法については、後の節で説明します。

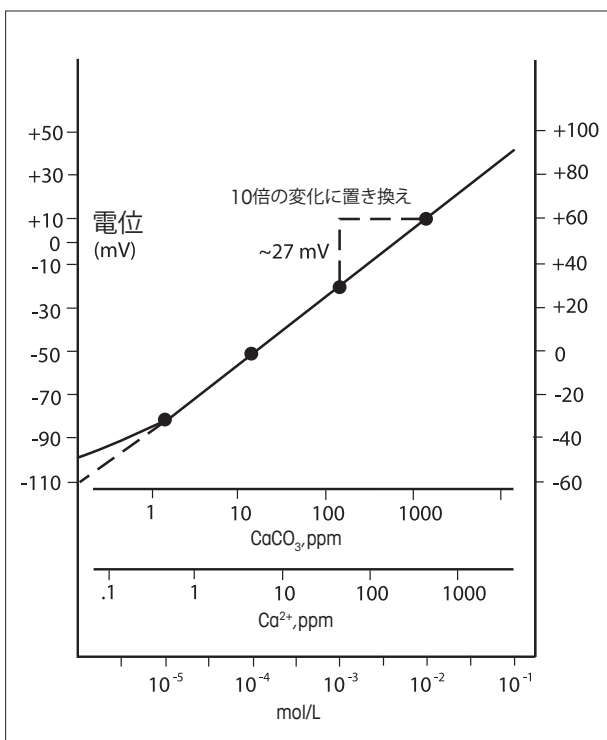


図 2. 典型的な直接校正曲線

直接校正法の概要

ここで紹介する直接測定法は、サンプル中のカルシウムイオンが中～高濃度の測定をする際にお勧めします。サンプルは、電極の直線測定領域内、すなわちカルシウムイオン濃度が 0.4 mg/L または 10^{-5} mol/L を超えている必要があります。2 点校正で十分ですが、さらに多くの校正点を使用することもできます。イオンメーターを使用すると、サンプル濃度をメーターから直接読み取ることができます。mV メーターの場合は、校正曲線を片対数グラフ用紙上に作成するか、スプレッドシートまたはグラフ作成プログラムを使用して（対数濃度値に対する）線形回帰を実行することができます。

校正のヒント

- 標準液の濃度は、予測されるサンプル濃度範囲をカバーしている必要があります。
- 必ず、標準液またはサンプル 100 mL あたり 2 mL の ISA を加えてください。
- 総イオン強度が 0.1 mol/L 以上の高イオン強度サンプルの場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度（ただしカルシウムイオンを除く）を持つ標準液を調製するか、既知量添加法を使用してサンプルを測定してください。
- 校正は、濃度の一番低い標準液から始め、順番に一番濃度の高い標準液にむかっておこないます。

直接校正法の準備

1. 「**電極の準備**」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. 標準液は、予測されるサンプルの濃度の範囲をカバーし、10倍の濃度差を持つ最低2種類以上を準備します。標準液は、分析の目的に合わせて任意の濃度単位で準備できます。
標準液の調製方法については、「**段階希釈**」の節を参照してください。測定をおこなう際、すべての標準液とサンプルが同じ温度になるようにしてください。電極の反応に対する温度依存の詳細については、「**温度依存**」の節を参照してください。

イオンメーターを使用した直接校正法

注:メーターの使用方法的詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 濃度が低い方の標準液 100 mL と 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順 1 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の説明に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
3. 次に濃度が高い方の標準液 100 mL と 2 mL の ISA を別の 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
4. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順 3 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したらメーターの取扱説明書の説明に従って今の標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
5. 得られた結果からスロープ値を計算(高濃度－低濃度)します。標準液が 20 ～ 25 °C の場合、スロープは 25 ～ 30 mV になります。
6. 100 mL のサンプルと 2 mL の ISA をきれいな 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
7. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸し測定を開始します。サンプルの濃度がメーターに表示されます。

注:溶液と ISA の比が 50:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

mV 測定のパーターを使用した直接校正法

注:パーターの使用方法的詳細については、パーターの取扱説明書を参照してください。

1. パーターを mV モードに設定します。
2. 濃度が低い方の標準液 100 mL と 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗淨し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順 2 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とその mV 値を記録します。
4. 次に濃度が高い方の標準液 100 mL と 2 mL の ISA を別の 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
5. 電極を蒸留水で洗淨し、水分を取り除き、手順 4 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とその mV 値を記録します。
6. 片対数グラフ用紙を使用して、線形軸(縦)に mV 値、対数軸(横)に標準液の濃度を取り、校正曲線を作成します。
7. 100 mL のサンプルと 2 mL の ISA をきれいな 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
8. 電極を蒸留水で洗淨し、水分を取り除き、ビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、mV 値を記録します。
9. 手順 6 で作成した校正曲線を使用して、未知のサンプル濃度を特定します。

注:溶液と ISA の比が 50:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

少量向け直接校正法

perfectiON™ カルシウムイオン複合電極に採用された特殊な構造、Click & Clear™により、5 mL 程度の少量のサンプルでも直接校正法を応用すれば測定することができます。必要な溶液の容量が少ないことから、カルシウムイオン標準液および ISA といった試薬の使用量を減らすことができます。ただし、サンプルのカルシウム濃度はすべて 1 mg/L または 10^{-4} mol/L を超えている必要があります。校正は2点で十分ですが、3点以上でもかまいません。次に説明する手順では、サンプルの量を25 mLとしています。溶液の最終的な量は、電極の下部が十分に浸れば、これより少なくとも測定可能です。

校正のヒント

- 標準液の濃度は、予測されるサンプル濃度範囲をカバーしている必要があります。
- 標準液またはサンプルと ISA の比を 50:1 に保ってください。
- イオン強度が 0.1 mol/L 以上の高イオン強度サンプルの場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度（ただしカルシウムイオンを除く）を持つ標準液を調製するか、既知量添加法を使用してサンプルを測定してください。
- 校正は、濃度の一番低い標準液から始め、順番に一番濃度の高い標準液にむかっておこないます。
- 校正に使用する標準液と測定に使用するサンプルの量は、同じになるようにしてください。

少量向け直接校正法の準備

1. 「**電極の準備**」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. 標準液は、予測されるサンプルの濃度の範囲をカバーし、10倍の濃度差を持つ最低 2 種類を準備します。標準液は、分析の目的に合わせて任意の濃度単位で準備できます。
標準液の調製方法については「**段階希釈**」の節を参照してください。測定をおこなう際、すべての標準液はサンプルと同じ温度になるようにしてください。温度による電極の性能に対する影響の詳細については「**温度依存**」の節を参照してください。

イオンメーターを使用した少量向け直接校正法

注：メーターの使用方法的詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 濃度が低い方の標準液 25 mL と 0.5 mL の ISA を 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順 1 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の説明に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
3. 次に濃度が高い方の標準液 25 mL と 0.5 mL の ISA を別の 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
4. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順 3 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したらメーターの取扱説明書の手順に従って今の標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
5. 得られた結果からスロープ値を計算（高濃度－低濃度）します。標準液が 20 ～ 25 °C の場合、スロープは 25 ～ 30 mV になります。
6. 25 mL のサンプルと 0.5 mL の ISA をきれいな 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
7. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸し測定を開始します。サンプルの濃度がメーターに表示されます。

注：溶液と ISA の比が 50:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

mV 測定のパーターを使用した少量向け直接校正法

注:パーターの使用方法的詳細については、パーターの取扱説明書を参照してください。

1. パーターを mV モードに設定します。
2. 濃度が低い方の標準液 25 mL と 0.5 mL の ISA を 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗淨し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順 2 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とその mV 値を記録します。
4. 次に濃度が高い方の標準液 25 mL と 0.5 mL の ISA を 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
5. 電極を蒸留水で洗淨し、水分を取り除き、手順 4 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とその mV 値を記録します。
6. 片対数グラフ用紙を使用して、線形軸(縦)に mV 値、対数軸(横)に標準液の濃度を取り、校正曲線を作成します。
7. 25 mL のサンプルと 0.5 mL の ISA をきれいな 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
8. 電極を蒸留水で洗淨し、水分を取り除き、ビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、mV 値を記録します。
9. 手順 6 で作成した校正曲線を使用して、未知のサンプル濃度を特定します。

注:溶液と ISA の比が 50:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

低濃度校正法

ここで紹介する方法は、カルシウムイオン濃度が 0.4 mg/L (10^{-5} mol/L) 未満の溶液を測定する際にお勧めします。カルシウムイオン濃度が低く、総イオン強度が高い (10^{-1} mol/L を超える) 溶液の場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度 (ただしカルシウムイオンを除く) を持つ標準液を調製して、同じ手順を実行します。

正確な結果を得るには、次の条件が満たされている必要があります。

- 予測されるサンプル濃度範囲をカバーした、少なくとも 3 種類の濃度の校正標準液を調製してください。
- 標準液およびサンプルには、必ず低濃度 ISA (下記参照) を使用してください。
- 低濃度のカルシウムイオンの測定には、必ずプラスチック器具を使用してください。
電極が安定するまで十分な時間をとってください。低濃度の測定には、長い反応時間が必要です。
- すべての標準液およびサンプルは、同じ速さで攪拌してください。

低濃度校正法の準備

1. 「電極の準備」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。メーターを mV モードに設定します。
3. ピペットで 25 mL の ISA を 100 mL 容量フラスコに注ぎ、マークの位置まで蒸留水で希釈して、低濃度 ISA を調製します。低濃度の ISA は、低濃度測定の場合のみ使用してください。
4. 標準液を次の2種類から選択します。10 mg/L CaCO_3 、または 10^{-4} mol/L CaCl_2 をカルシウム標準液として使用します。

低濃度校正と測定

1. 100 mL の蒸留水と 1 mL の低濃度 ISA を 150 mL ビーカーに注ぎます。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、ビーカーに浸します。溶液をしっかりと攪拌します。
3. **表 2** に示す順番に従って、10 mg/L または 10^{-4} mol/L のカルシウムイオン標準液をビーカーに加えていきます。加えるごとに、安定した mV 値を記録します。
4. 片対数グラフ用紙を使用して、比例軸（縦）に mV 値、対数軸（横）に標準液の濃度を取り、校正曲線を作成します。校正曲線は、毎日新しい標準液を使用して作成してください。
5. 100 mL のサンプルと 1 ml の低濃度 ISA をきれいな 150 mL ビーカーに注ぎます。電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸します。
6. 溶液を十分に攪拌します。測定値が安定したら、その mV 値を記録します。
7. 低濃度の校正曲線を使用して、サンプル濃度を特定します。

表 2 低濃度校正法の校正曲線

100 mL の蒸留水および 1 mL の低濃度 ISA に加える標準液の量

手順	ピペットサイズ	追加容量	濃度 mg/L	mol/L
1	1 mL	0.1 mL	0.01	1.0×10^{-7}
2	1 mL	0.1 mL	0.02	2.0×10^{-7}
3	1 mL	0.2 mL	0.04	3.9×10^{-7}
4	1 mL	0.2 mL	0.06	6.0×10^{-7}
5	1 mL	0.4 mL	0.10	9.8×10^{-7}
6	2 mL	2.0 mL	0.29	2.9×10^{-6}
7	2 mL	2.0 mL	0.47	4.7×10^{-6}

既知量添加法

既知量添加法は、校正曲線が必要ないため、電極の直線測定領域（カルシウムイオン濃度が 0.4 mg/L または 10^{-5} mol/L を超えている）のサンプルを測定する場合に便利です。また、この方法では、直接校正法の結果を確認したり、過剰な錯化剤が存在する場合での総イオン濃度を測定したりすることも可能です。標準液を加える前と後にサンプルの電位を測定します。

正確な結果を得るには、次の条件が満たされている必要があります。

- 追加後に、濃度が約 2 倍になるようにしてください。
- サンプル濃度は予想される結果の 3 倍以内でなければなりません。
- 錯化剤がまったく存在しない状態か、もしくは錯化剤が過剰に存在している状態でなければなりません。
- 非錯イオンと錯イオンの比が標準液の追加によって変化してはなりません。
- サンプルおよび標準液はすべて同じ温度にしてください。
- 2 回または複数回にわたって既知量添加を行う場合、最終的に添加する標準液の濃度は、サンプル濃度の 10 ～ 100 倍にする必要があります。
- 測定前に、サンプル 100 mL あたり 2 mL の ISA を加えてください。

既知量添加法の準備

1. 「**電極の準備**」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. サンプルに加えるとサンプルのカルシウムイオン濃度が 2 倍になる標準液を調製します。ガイドラインについては、**表 3** を参照してください。
4. 「**電極の機能チェック (スロープ)**」の節の手順に従って、電極のスロープを特定します。
5. 電極を蒸留水で洗浄します。

表 3. 既知量添加法のガイドライン

追加する容量	標準液の濃度
1 mL	サンプル濃度の 100 倍
5 mL	サンプル濃度の 20 倍
10 mL*	サンプル濃度の 10 倍

* 最も扱いやすい容量

既知量添加モード対応のメーターを使用した既知量添加法

注：メーターの使用方法的詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 既知量添加モードにメーターを設定します。
2. 100 mL のサンプルと 2 mL の ISA をビーカーに注ぎます。電極を蒸留水で洗浄し、サンプル溶液に浸し、十分に攪拌します。
3. 測定値が安定したら、必要に応じて、メーターの取扱説明書に従ってメーターを調整します。
4. ピペットで適切な量の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。
5. 測定値が安定したら、サンプル濃度を記録します。

mV測定のパターナを使用した既知量添加法

1. パターナを相対mVモードに設定します。相対mVモードを使用できない場合は、mVモードを使用します。
2. 100 mL のサンプルと 2 mL の ISA を150 mL ビーカーに注ぎ、十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗淨し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、ビーカーに浸し測定を開始します。測定値が安定したら、実際の mV 値を記録します。
4. ピペットで適切な容量の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。
5. 測定値が安定したら、mV 値を記録します。ここで得た測定値から手順3で得た測定値を差し引き、 ΔE を計算します。
6. **表 5** を使用して、電位変化 ΔE に対応する Q の値を特定します。元のサンプル濃度を特定するには、 Q (濃度比) に、加えた標準液の濃度を掛けます。

$$C_{\text{サンプル}} = Q \cdot C_{\text{標準液}}$$

$$C_{\text{標準液}} = \text{標準液濃度}$$

$$C_{\text{サンプル}} = \text{サンプル濃度}$$

$$Q = \text{表 5 から得られた濃度比の値}$$

表の 濃度比 (Q) の 値は、10% の容量変化について計算されています。スロープおよび容量変化が異なる場合の Q の計算式は、次のとおりです。

$$Q = (p \cdot r) / \{[(1 + p) \cdot 10^{\Delta E/S}] - 1\}$$

$$Q = \text{表 5 から得られた濃度比の値}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$E_1 = \text{測定電位 1}$$

$$E_2 = \text{測定電位 2}$$

$$S = \text{電極のスロープ}$$

$$p = \text{標準液の容量 / サンプルおよび ISA の容量}$$

$$r = \text{サンプルおよび ISA の容量 / サンプルの容量}$$

Excelを使用した既知量添加法のサンプル測定結果の計算

標準液の添加でサンプルと標準液の割合が変化しても、既知量添加法の結果を計算できるように単純なスプレッドシートを設定することもできます。一般的なワークシートを表 4 に示します。表中の数値は例ですが、式およびその位置については、この表から変えないでください。

表 4. Excel スプレッドシートを使用した既知量添加法の計算

A	B	C
1		値を入力
2	サンプルおよび ISA の容量 (mL)	102
3	加えた容量 (mL)	10
4	加えた溶液の濃度	10
5	サンプルの容量	100
6	初期 mV 測定値	45.3
7	最終的な mV 測定値	63.7
8	電極のスロープ	28.2
9		
10		得られた値
11	ΔE (電位差)	=C7 - C6
12	溶液の容量比	=C3/C2
13	逆対数関数項	=10^ (C11/C8)
14	サンプルの容量比	=C2/C5
15	Q 項	=C12*C14/(((1+C12)*C13)-1)
16	初期濃度の計算値	=C15*C4

表 5 容量変化が10%の時の濃度比 Q の値

スロープ (列の頭) の単位は (mV) / (10倍の濃度変化)

ΔE	Q 濃度比			
	28.6	29.1	29.6	30.1
2.5	0.2917	0.2957	0.2996	0.3035
2.6	0.2827	0.2867	0.2906	0.2944
2.7	0.2742	0.2781	0.2820	0.2858
2.8	0.2662	0.2700	0.2738	0.2775
2.9	0.2585	0.2623	0.2660	0.2697
3.0	0.2512	0.2550	0.2586	0.2623
3.1	0.2443	0.2480	0.2516	0.2552
3.2	0.2377	0.2413	0.2449	0.2484
3.3	0.2314	0.2349	0.2384	0.2419
3.4	0.2253	0.2288	0.2323	0.2357
3.5	0.2196	0.2230	0.2264	0.2298
3.6	0.2140	0.2174	0.2208	0.2241
3.7	0.2087	0.2121	0.2154	0.2187
3.8	0.2037	0.2070	0.2102	0.2135
3.9	0.1988	0.2020	0.2052	0.2084
4.0	0.1941	0.1973	0.2005	0.2036
4.1	0.1896	0.1927	0.1959	0.1990
4.2	0.1852	0.1884	0.1914	0.1945
4.3	0.1811	0.1841	0.1872	0.1902
4.4	0.1770	0.1801	0.1831	0.1861
4.5	0.1732	0.1762	0.1791	0.1821
4.6	0.1694	0.1724	0.1753	0.1782
4.7	0.1658	0.1687	0.1716	0.1745
4.8	0.1623	0.1652	0.1680	0.1709
4.9	0.1590	0.1618	0.1646	0.1674
5.0	0.1557	0.1585	0.1613	0.1640
5.1	0.1525	0.1553	0.1580	0.1608
5.2	0.1495	0.1522	0.1549	0.1576
5.3	0.1465	0.1492	0.1519	0.1546
5.4	0.1437	0.1463	0.1490	0.1516
5.5	0.1409	0.1435	0.1461	0.1487
5.6	0.1382	0.1408	0.1434	0.1459
5.7	0.1356	0.1382	0.1407	0.1432
5.8	0.1331	0.1356	0.1381	0.1406
5.9	0.1306	0.1331	0.1356	0.1381
6.0	0.1282	0.1307	0.1331	0.1356
6.1	0.1259	0.1283	0.1308	0.1332
6.2	0.1236	0.1260	0.1284	0.1308
6.3	0.1214	0.1238	0.1262	0.1285
6.4	0.1193	0.1217	0.1240	0.1263
6.5	0.1172	0.1195	0.1219	0.1242
6.6	0.1152	0.1175	0.1198	0.1221
6.7	0.1132	0.1155	0.1178	0.1200
6.8	0.1113	0.1136	0.1158	0.1180
6.9	0.1094	0.1117	0.1139	0.1161
7.0	0.1076	0.1098	0.1120	0.1142
7.1	0.1058	0.1080	0.1102	0.1123
7.2	0.1041	0.1063	0.1084	0.1105
7.3	0.1024	0.1045	0.1067	0.1088
7.4	0.1008	0.1029	0.1050	0.1071

ΔE	Q 濃度比			
	28.6	29.1	29.6	30.1
7.5	0.0992	0.1012	0.1033	0.1054
7.8	0.0946	0.0966	0.0986	0.1006
8.0	0.0917	0.0936	0.0956	0.0976
8.3	0.0876	0.0895	0.0914	0.0933
8.5	0.0850	0.0869	0.0887	0.0906
8.8	0.0813	0.0831	0.0849	0.0868
9.0	0.0790	0.0808	0.0825	0.0843
9.3	0.0757	0.0774	0.0791	0.0809
9.5	0.0736	0.0753	0.0770	0.0787
9.8	0.0706	0.0722	0.0739	0.0755
10.0	0.0687	0.0703	0.0719	0.0735
10.3	0.0660	0.0675	0.0691	0.0707
10.5	0.0642	0.0658	0.0673	0.0689
10.8	0.0617	0.0633	0.0648	0.0663
11.0	0.0602	0.0617	0.0631	0.0646
11.3	0.0579	0.0593	0.0608	0.0623
11.5	0.0564	0.0579	0.0593	0.0607
11.8	0.0544	0.0558	0.0572	0.0585
12.0	0.0530	0.0544	0.0558	0.0572
12.3	0.0511	0.0525	0.0538	0.0551
12.5	0.0499	0.0512	0.0525	0.0539
12.8	0.0481	0.0494	0.0507	0.0520
13.0	0.0470	0.0483	0.0495	0.0508
13.3	0.0454	0.0466	0.0478	0.0491
13.5	0.0443	0.0455	0.0468	0.0480
13.8	0.0428	0.0440	0.0452	0.0464
14.0	0.0419	0.0430	0.0442	0.0454
14.3	0.0404	0.0416	0.0427	0.0439
14.5	0.0395	0.0407	0.0418	0.0429
14.8	0.0382	0.0393	0.0404	0.0416
15.0	0.0374	0.0385	0.0396	0.0407
15.5	0.0354	0.0365	0.0375	0.0386
16.0	0.0335	0.0345	0.0356	0.0366
16.5	0.0318	0.0328	0.0337	0.0347
17.0	0.0302	0.0311	0.0320	0.0330
17.5	0.0286	0.0295	0.0305	0.0314
18.0	0.0272	0.0281	0.0290	0.0298
18.5	0.0258	0.0267	0.0275	0.0284
19.0	0.0246	0.0254	0.0262	0.0270
19.5	0.0234	0.0242	0.0250	0.0258
20.0	0.0223	0.0230	0.0238	0.0246
20.5	0.0212	0.0219	0.0227	0.0234
21.0	0.0202	0.0209	0.0216	0.0224
21.5	0.0192	0.0199	0.0206	0.0213
22.0	0.0183	0.0190	0.0197	0.0204
22.5	0.0175	0.0181	0.0188	0.0195
23.0	0.0167	0.0173	0.0179	0.0186
23.5	0.0159	0.0165	0.0171	0.0178
24.0	0.0152	0.0158	0.0164	0.0170
24.5	0.0145	0.0151	0.0157	0.0162

ΔE	Q 濃度比			
	28.6	29.1	29.6	30.1
25.0	0.0139	0.0144	0.0150	0.0155
25.5	0.0132	0.0138	0.0143	0.0149
26.0	0.0126	0.0132	0.0137	0.0142
26.5	0.0121	0.0126	0.0131	0.0136
27.0	0.0116	0.0120	0.0125	0.0131
27.5	0.0110	0.0115	0.0120	0.0125
28.0	0.0106	0.0110	0.0115	0.0120
28.5	0.0101	0.0106	0.0110	0.0115
29.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
29.5	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
30.5	0.0085	0.0089	0.0093	0.0097
31.5	0.0078	0.0081	0.0085	0.0089
32.0	0.0074	0.0078	0.0082	0.0085
32.5	0.0071	0.0075	0.0078	0.0082
33.0	0.0068	0.0072	0.0075	0.0079
33.5	0.0065	0.0069	0.0072	0.0076
34.0	0.0063	0.0066	0.0069	0.0072
34.5	0.0060	0.0063	0.0066	0.0070
35.0	0.0058	0.0061	0.0064	0.0067
35.5	0.0055	0.0058	0.0061	0.0064
36.0	0.0053	0.0056	0.0059	0.0062
36.5	0.0051	0.0053	0.0056	0.0059
37.0	0.0049	0.0051	0.0054	0.0057
37.5	0.0047	0.0049	0.0052	0.0055
38.0	0.0045	0.0047	0.0050	0.0052
38.5	0.0043	0.0045	0.0048	0.0050
39.0	0.0041	0.0043	0.0046	0.0048
39.5	0.0039	0.0042	0.0044	0.0046
40.0	0.0038	0.0040	0.0042	0.0045
40.5	0.0036	0.0038	0.0041	0.0043
41.0	0.0035	0.0037	0.0039	0.0041
41.5	0.0033	0.0035	0.0037	0.0040
42.0	0.0032	0.0034	0.0036	0.0038
42.5	0.0031	0.0033	0.0035	0.0037
43.0	0.0029	0.0031	0.0033	0.0035
43.5	0.0028	0.0030	0.0032	0.0034
44.0	0.0027	0.0029	0.0031	0.0032
44.5	0.0026	0.0028	0.0029	0.0031
45.0	0.0025	0.0027	0.0028	0.0030
45.5	0.0024	0.0026	0.0027	0.0029
46.0	0.0023	0.0024	0.0026	0.0028
57.5	0.0099	0.0103	0.0108	0.0112
58.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
58.5	0.0095	0.0099	0.0103	0.0107
59.0	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
59.5	0.0091	0.0095	0.0099	0.0103
60.0	0.0089	0.0093	0.0097	0.0101

カルシウムイオン滴定法

このカルシウムイオン電極は、EDTA でおこなうカルシウムイオンサンプルの滴定に使える非常に高感度の終点検知器です。丁寧に作業を行った場合、滴定精度は、サンプルの総カルシウムイオン濃度の $\pm 0.1\%$ となっています。

EDTAは、カルシウムイオン以外の陽イオンとも錯体を形成します。特定の pH でのみEDTA との錯体を形成するその他の干渉イオンは、アンモニアで pH を約 10 (ただし 11 以下) に調整してカルシウムイオンの滴定を行うことによって排除できます。多くの場合、他の干渉物質は、サンプルの pH を適切に設定し、サンプルにマスキング剤を加えることによって排除できます。これらの手法の総合リストについては、L. Meites 著『Handbook of Analytical Chemistry』(McGraw Hill Book Co. 編集、New York、(第 1 版)) pp. 3-76、3-225 に記載されています。

カルシウムイオン滴定法の準備

1. 「電極の準備」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極を滴定装置の mV センサ入力部に接続します。
3. 1 mol/L の EDTA 原液を調整します。試薬グレードの Na_4EDTA 38.0 グラムを 100 mL 容量フラスコに入れ、約 75 mL の蒸留水で溶かし、さらにマークの位置まで希釈します。
4. 1 mol/L の EDTA 原液を希釈して、サンプルの 10 ~ 20 倍の濃度の EDTA 滴定剤を調整します。当量点を明らかにするためには、サンプルの総カルシウム濃度が、少なくとも 10^{-3} mol/L 以上あることが必要です。

カルシウムイオン滴定手順

1. 100 mL のサンプルを 150 mL ビーカーに注ぎ、サンプルの pH をアンモニアで 10 に調整します。サンプルに電極を浸し、溶液を十分に攪拌します。
2. Tx Excellence および G20 Compact 滴定装置に設定されている標準 EQP (当量点) 滴定法テンプレートを使用して、当量点滴定を行います。滴定の EQP とは、スロープが最も大きくなる点 (変曲点) です。図 3 を参照。
3. 希釈前のサンプルの濃度を次の式で計算します。

$$R \text{ (mol/L)} = Q \cdot C / m$$

- Q = $VEQ \cdot c \cdot \text{TITER}$
 VEQ = 等量点 (EQP) での容量
 c = EDTA 滴定剤の公称濃度
 TITER = EDTA 滴定剤の滴定量
 C = $1/z$, $z=1$ (EDTA 滴定剤の当量数)
 m = サンプルの容量

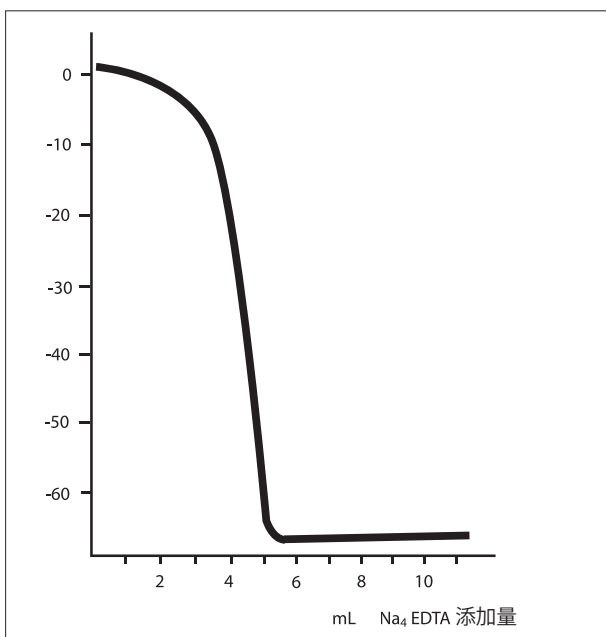


図 3 –アンモニアで pH を 10 に調整した状況で 5×10^{-3} mol/L の CaCl_2 100 mL に 0.1 mol/L Na_4EDTA を加えておこなう典型的な滴定。

5. 電極の特性

電極の反応

片対数グラフ用紙の比例軸（縦）にmV値、対数軸（横）に標準液の濃度を取った校正曲線では、電極は10倍の濃度変化につき約 25 ～30 mV のスロープの直線を描きます。

電極の反応（測定される電位の値が99%安定するまで）に要する時間は、高濃度溶液での数秒から検知限界付近の数分まで様々です。

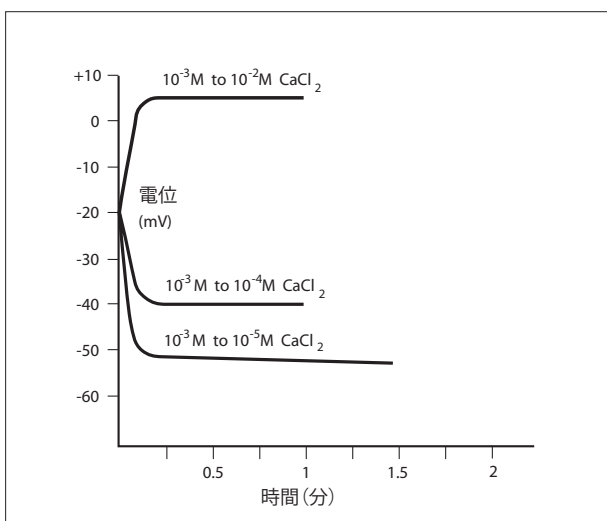


図 4. CaCl_2 濃度に対する典型的な電極の反応

再現性

再現性は、温度変化、ドリフト、ノイズなどの要因による影響を受けます。電極のスペック測定範囲内では、濃度による再現性への影響はありません。1時間ごとに校正を行った場合、± 4 % の直接校正測定法による値の再現性が得られます。

検知限界

純粋な塩化カルシウム溶液の場合、検知限界の上限は 1 mol/L です。可能であれば、サンプルを電極の直線測定範囲になるよう希釈してください。サンプルを希釈しない場合、比較液絡部に発生する拡散電位および塩の析出による影響の可能性を考慮する必要があります。高い塩濃度では、塩が電極メンブラン（膜）上で析出し、理論的反応をしなくなる原因になる可能性があります。10⁻¹ ~ 1 mol/L のサンプルを測定する場合は、その濃度の間で 4 点または 5 点の校正をするか、サンプルを希釈してください。

検知限界の下限は、イオン交換体自身が持つわずかな水溶性によって生じる理論的反応からのずれによって決まります。図 4 では、低濃度の場合、実際の反応ではなく理論上の反応を示しています。測定をカルシウムイオン濃度 10⁻⁵ mol/L (Ca²⁺ 換算で 0.4 mg/L) 未満で行う場合は、低濃度測定法を使うことをお勧めします。

電極の寿命

各メンブランモジュールは、標準的な実験測定で約 6 か月間使用できますが、実際の寿命は、測定するサンプルの種類や状態によって異なります。メンブランモジュールの交換方法については、「**電極の保管とメンテナンス**」の節を参照してください。電極は、使用しているうちにスロープが低下したり、測定値のドリフトが始まったりします。これらの現象が頻繁に見られる場合は、モジュールの交換時期を示します。モジュールを無駄に使用しないように、必ず交換前に、「**トラブルシューティング**」の節を参照し、問題の原因がメンブランモジュールであることを確認してください。

温度依存

電極電位は温度変化の影響を受けるため、サンプルと標準液の温度差が $\pm 1^{\circ}\text{C}$ になるようにしてください。濃度 10^{-3} mol/L の場合、温度差 1°C につき 1.2% を超える誤差が生じます。比較電極の絶対電位は、溶解度平衡が温度に依存するため、温度変化に伴って変化します。電極のスロープもネルンストの式の S (スロープ、傾き；38 ページ参照) で示されているように温度とともに変化します。表 6 ではそれぞれの温度におけるスロープの理論上の値を示しています。温度が変化した場合は、電極を再校正しなければなりません。

電極は、 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の間で温度平衡に達していれば使用できます。標準液、サンプル、電極の電解液などが大幅に異なる温度で準備・保管されていた場合は、測定時はすべてが同じ温度になるまで測定しないでください。

表 6. 理論的スロープの値と温度

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	スロープ (mV)
0	27.1
10	28.1
20	29.1
25	29.6
30	30.1
40	31.1

電極に付属の比較電解液 A を使用すると、液絡部の拡散電位の発生を最小限に抑え、温度および反応時間に関して最適な条件が得られます。比較電解液 A を使用すると、等電位点はカルシウムイオン濃度 $2.7 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ となります。等電位点は、電極電位が温度に左右されない濃度です。

このように電極の等電位点が分かっているため、カリウムイオン複合電極は、イオン測定の自動温度補償が可能なメーターで使うことができます。

等電位点を設定し、測定に ATC プローブを使用すれば、温度が変化してもメーターによって校正曲線のスロープが自動調整されるため、より正確な測定をおこなうことができます。

錯体形成と沈殿

電極は、溶液内の遊離カルシウムイオンに反応し、結合または錯体を形成しているカルシウムには反応しません。カルシウム化合物には、比較的水に溶けにくいものがあります。これには、水溶性の低いものから順に、シュウ酸、炭酸、フッ化物、リン酸、硫酸のカルシウム化合物があります。たとえば、40 mg/L のカルシウム溶液では、わずか 10 mg/L のフッ化物イオンでも、一部のカルシウムイオンがフッ化カルシウムとなって沈殿します。また、約 650 mg/L の硫酸イオンが存在する場合、カルシウムイオン濃度が約 400 mg/L を超えると硫酸カルシウムとなって沈殿します。これらの溶解性は pH の影響を受け、溶液が酸性であるほど溶解性は高くなります。炭酸カルシウムの沈殿は、7 未満の pH で炭酸イオンと重炭酸イオンの総濃度を $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (280 mg/L) 未満に保つことにより、完全に防ぐことができます。

カルシウムは、水酸化物イオン、重炭酸イオン、ポリリン酸イオンなど特定の無機イオンと可溶性錯体を形成します。また、クエン酸イオン、酒石酸イオン、EDTA など一部の有機陰イオンとも錯体を形成します。錯体形成の程度は、カルシウム濃度が高いほど、また pH がアルカリ性に傾くほど大きくなり、サンプルのイオン強度によって変化します。錯化剤が存在する状態で総カルシウムイオン濃度を測定したい場合は、過剰な錯化剤を加え、既知量添加法によって測定することがあります。

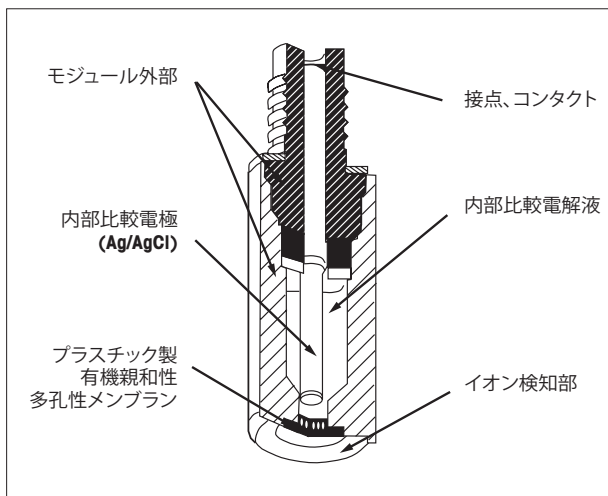


図 5 – イオンメンブランモジュールの例

干渉物質

陽イオンは、高濃度で存在する場合に電極の干渉物質となり、測定誤差の原因になります。表 7 では、一般的な陽イオンが10% の誤差を引き起こす濃度を 3種類のカルシウムイオン濃度において示しています。

電極は大量の干渉イオンに触れると、ドリフトが生じ、反応が遅くなることがあります。このような場合に正常な電極の性能を取り戻すには、電極を蒸留水に 1 時間浸し、次に 10^{-2} mol/L または 100 mg/L のカルシウムイオン標準液に数時間浸します。電極を浸しても通常の電極性能が戻らない場合は、「電極のメンテナンス」の節を参照してください。

サンプル中に存在する干渉物質の濃度が一定のときは、干渉物質の濃度が表 7 の濃度より高ければ、カルシウムイオンを正確に測定できる場合もあります。たとえば、人工海水で校正を行うことで、海水中のカルシウムイオンを測定できます。

表 7 – カルシウムイオン電極の干渉物質

干渉物質 (mol/L)	10^{-4} mol/L Ca^{+2}	10^{-3} mol/L Ca^{+2}	10^{-2} mol/L Ca^{+2}
Pb²⁺	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
Hg²⁺	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
H⁺	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
Sr²⁺	6.0×10^{-4}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-2}
Fe²⁺	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-2}	0.2
Cu²⁺	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}	0.4
Ni²⁺	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	0.5
NH⁴⁺	2.0×10^{-2}	0.2	2.0
Na⁺	2.0×10^{-2}	0.2	2.0
Tris⁺ *	3.0×10^{-2}	0.3	3.0
Li⁺	3.0×10^{-2}	0.3	3.0
K⁺	4.0×10^{-2}	0.4	4.0
Ba²⁺	7.0×10^{-2}	0.7	7.0
Zn²⁺	0.1	1.0	10
Mg²⁺	0.1	1.0	10

* Tris は、トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタンの陽イオンです。

干渉物質 (mg/L)	CaCO ₃ で 1 mg/L	CaCO ₃ で 10 mg/L	CaCO ₃ で 100 mg/L
Pb ²⁺	0.2	2	20
Hg ²⁺	80	800	8000
H ⁺	3.4 pH	2.4 pH	1.4 pH
Sr ²⁺	52	520	5200
Fe ²⁺	111	1110	11100
Cu ²⁺	254	2540	25400
Ni ²⁺	294	2940	29400
NH ₄ ⁺	340	3400	34000
Na ⁺	460	4600	46000
Tris ⁺ *	3630	36300	363000
Li ⁺	208	2080	20800
K ⁺	1564	15640	156400
Ba ²⁺	9614	96140	961400
Zn ²⁺	6537	65370	653700
Mg ²⁺	2430	24300	243000

* Tris は、トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタンの陽イオンです。

pH 依存

このカルシウムイオン電極は幅広い pH（水素イオン濃度）範囲で使用できますが、低濃度のカルシウムイオンを測定する場合、水素イオンは干渉イオンになります。水素イオンの干渉による低濃度カリウムイオン測定の誤差を 10% 以下に抑えるには、最小の pH の値を表 7 から判断するようにしてください。

pH が高い場合、水酸化物イオンが多く存在するため一部のカルシウムイオンと結合して沈殿物を形成します。したがって、サンプル中の遊離カルシウムイオンの濃度が低下します。電極は、遊離カルシウムイオンにのみ反応するため、水酸化イオンによって沈殿したサンプル中のカルシウムは検知されません。必要に応じて 1 mol/L HCl でサンプルと標準液の pH を 11 未満に調整することで、沈殿は防ぐことができます。

測定の理論

カルシウムイオン電極は、交換可能な検査済みのメンブランモジュールを電極ステムに接続する構造になっています。メンブランモジュールには内部電解液が含まれ、この電解液はカルシウム選択イオン交換体を持つゲル状の有機親和性メンブラン（膜）と接しています。カルシウムイオンを含む溶液にモジュールが接触すると、電極電位が検知膜をはさんで発生します。この電位は溶液中の遊離カルシウムイオンの濃度によって異なり、デジタル pH/mV メーターまたはイオンメーターで一定に設定されている比較電極の電位に対して測定されます。溶液中のカルシウムイオンの濃度に対応する測定電位は、ネルンストの式で表されます。

$$E = E_0 + S \cdot \log(A)$$

E = 測定電位

E_0 = 標準電位（一定）

A = 溶液中のカルシウムイオンの活量

S = 電極のスロープ

（濃度が10倍変化するごとに約 28 mV）

$S = (2.3 R T) / nF$

R （ガス定数） および F （ファラデー定数）、 T = 温度
（K、ケルビン）

n = イオン電荷

A は、溶液中の遊離カルシウムイオンの活量、すなわちカルシウムイオンの「有効濃度」です。カルシウムイオンの活量は、遊離カルシウムイオン濃度 C_i と活量係数 γ の積になります。

$$A = \gamma \cdot C_i$$

イオン活量係数は変化し、総イオン強度に大きく左右されます。イオン強度は、溶液中に存在するすべてのイオンによって決まり、個々のイオンの濃度とその電荷の 2 乗を掛け合わせ、これらの値をすべて合計して 2 で割ることによって求められます。

$$\text{イオン強度} = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i = イオン i の濃度

Z_i = イオン i の電荷

$\sum$ は溶液中の全種類のイオンの合計を表す

カルシウムイオン以外の総イオン強度が高く、検知するイオンすなわちカルシウムイオン濃度に対して変化しない場合は、活量係数は一定で、活量は濃度に直接比例します。カルシウムイオン濃度の変化にかかわらず、カルシウムイオン以外のイオン強度を高くし一定にするために、すべてのカルシウムイオン標準液およびサンプルにイオン強度調整液 (ISA) を加えます。カルシウムイオンの場合は、ISA として NaCl を使用することをお勧めします。カルシウムイオン測定を妨げる干渉するイオンを含んでいなければ、その他の溶液を使用することもできます。

サンプルのイオン強度が高い (0.1 mol/L を超える) 場合は、サンプルと同様の組成とイオン強度 (カルシウムイオンを除く) を持つ標準液を調製してください。

比較電極の条件も考慮する必要があります。電極を溶液につけると、2種類の組成の異なる溶液 (比較電解液とサンプル・標準液) が接触するため電位差が発生します。その電位は、2種類の溶液中のイオンの相互拡散によって生じるもので、拡散電位と呼ばれています。これは、イオンの拡散の速度が種類によって異なるため、電荷の拡散が溶液界面で不均等になるのが原因です。したがって、測定を行う際は、この拡散電位が電極を標準液に浸したときとサンプルに浸したときで同じでなければなりません。さもなければ、拡散電位の違いが、測定している特定イオンすなわちカルシウムイオンの測定電位の誤差として現れます。

測定時に注意しなければならないものには、比較電解液の組成があります。とくに、電解液中の陽イオンと陰イオンができるだけ同じ速さでサンプルに拡散するものを選びます。それにより、正電荷と負電荷の移動による拡散電位の発生が最小限に抑えられるためです。perfectION™ 用比較電解液は、比較電極に求められる条件を満たすよう特別に調製されています。

6. トラブルシューティング

下記の順番に従って問題を特定してください。円滑にトラブルシューティングを行うために、測定用機器と工程の確認は、メーター、電極、サンプル、および測定方法の4つの部分に分けられています。

メーター/滴定装置

メーター / 滴定装置は、測定エラーの原因として最も簡単に判別できる部分です。メーター / 滴定装置の取扱説明書の指示に従ってください。

電極

1. 電極を蒸留水で十分に洗浄します。
2. 「**電極の機能チェック (スロープ)**」の節の手順に従って、電極の機能を確認します。
3. 電極が本来のスロープで反応しない場合は、「**測定のヒント**」の節を参照してください。「**電極の保管とメンテナンス**」の節に記載の通りに、電極を十分に洗浄します。電極内の電解液を排出し、新しい電解液で満たします。
4. 「**電極の機能チェック (スロープ)**」の節の手順を繰り返します。
5. ここで電極が正常に正しいスロープで反応しても、測定時の問題が解決されない場合は、サンプルに干渉物質または錯化剤が含まれているか、測定方法の選定が不適切である可能性があります。
6. 不具合のある電極として交換する前に、この取扱説明書を見直し、電極を十分に洗浄してください。電極を正しく準備し、適切な電解液、ISA、および標準液を使用し、サンプルに合った正しい測定方法を選定して、「**トラブルシューティング チェックリスト**」の節を確認してください。

サンプル

測定結果は、標準液の質によって大きく左右されます。問題が発生した場合は、必ず新しい標準液を調製してください。こうすることで、何時間もかけて不必要なトラブルシューティングを行わずに済む場合があります。標準液が原因となる理由として、汚染された標準液、不正確な希釈、質の悪い蒸留水、濃度の計算間違いなどが考えられます。

標準液を調製する最善の方法は段階希釈です。「**段階希釈**」の節を参照してください。電極およびメーターが標準液では機能しても、実際のサンプルで機能しないことがあります。このような場合は、サンプルの組成（干渉物質の存在とそれによる測定への影響）、または温度依存による影響がないか確認してください。「**サンプルの条件**」、「**温度依存**」、「**干渉物質**」、および「**pH依存**」の節を参照してください。

測定方法

問題が解決されない場合は、測定方法を見直してください。校正および測定の節を見直し、適切な方法を選定しているか確認してください。また、測定するカルシウムイオンの濃度が電極の検知できる測定範囲内にあることを確認してください。

測定方法が実際のサンプルの条件に適しているか確認してください。

直接測定法が必ずしも最善の方法とは限りません。大量の錯化剤が存在する場合は、**既知量添加法**が最善です。低濃度のサンプルを測定する場合は、「**低濃度校正法**」の節の手順に従ってください。

トラブルシューティング チェックリスト

- 比較電解液が十分でない - 電極の注入口まで新しい電解液で満たしてください。
詳細は、「**電極の準備**」の節を参照してください。
- 間違った比較電解液を使用している - 「**電極の準備**」の節を参照して、正しい比較電解液が使用されていることを確認してください。
- 電極の液絡部が乾いている - 電極キャップを押下げて、電極から電解液数滴を流出させてください。
- 電極が詰まっているか、汚れている - 「**電極の保管とメンテナンス**」の節の洗浄の手順を参照してください。
- メンブランが汚れている - 「**電極のメンテナンス**」の節の洗浄の手順を参照してください。
- 標準液が汚染されているか、正しく調製されていない - 新しい標準液を調製してください。「**測定のヒント**」、および「**測定分析方法**」の節を参照してください。
- ISA が使用されていないか、間違った ISA を使用している - ISA はすべての標準液およびサンプルに加える必要があります。ISA については、「**必要な器具・試薬**」の節を参照してください。
- サンプルと標準液の温度が異なる - すべてを同じ温度にしてください。
- メンブランに気泡が付着している - 電極を溶液に再度浸して気泡を取り除いてください。
- 電極がメーター / 滴定装置に正しく接続されていない - 電極とメーター / 滴定装置に接続しているケーブルを抜き、接続しなおしてください。
- メーター / 滴定装置またはスターラーが正しく接地されていない - メーター / 滴定装置およびスターラーが正しく接地されているか確認してください。
- 静電気が存在する - 洗剤で湿らせた布でメーター / 滴定装置のプラスチック部品を拭いてください。
- メーター / 滴定装置に不具合がある - メーター / 滴定装置の機能を確認してください。メーター / 滴定装置の取扱説明書を参照してください。

7. 注文情報

品名	品番
カルシウムイオン複合電極 (perfectION™ comb Ca ²⁺ 用 BNC コネクタ付き) :	51344703
カルシウムイオン複合電極 (perfectION™ comb Ca ²⁺ 用 Lemo コネクタ付き) :	51344803
perfectION™ comb Ca ²⁺ メンブラン (膜) モジュール:	51344850
比較電解液 A:	51344750
カルシウムイオン標準液 1000 mg/L:	51344771
カルシウムイオン測定用 イオン強度調整剤 (ISA) :	51344761

8. 電極の仕様

メンブラン（膜）の種類

ポリマー

濃度範囲

$5 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$

（ Ca^{+2} 濃度で $0.02 \text{ mg/L} \sim 40,100 \text{ mg/L}$ または CaCO_3 濃度で $0.05 \sim 100,000 \text{ mg/L}$ ）

pH 範囲

2.5 ～ 11

低濃度測定では、水素イオンまたは水酸化物イオンによる干渉の影響を受ける場合があります。

温度範囲

0 ～ 40 °C

電極抵抗

0.1 ～ 4 MΩ

再現性

± 4%

サンプルの最小量

50 mL ビーカーに 5 mL

寸法

シャフト径： 13 mm

シャフト長： 110 mm

キャップ径： 16 mm

ケーブルの長さ：1.2 m

* 仕様は予告なく変更されることがあります。

www.mt.com/jp

For more information

メトラー・トレド株式会社 科学機器営業本部

東京 TEL:03-5815-5515

FAX:03-5815-5525

大阪 TEL:06-6266-1187

FAX:06-6266-1379

E-mail:sales.admin.jp@mt.com

東京本社 〒110-0008 東京都台東区池之端2-9-7 池之端日殖ビル6F

大阪支社 〒541-0053 大阪市中央区本町2-1-6 堺筋本町センタービル15F

©02/2011 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710842